

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07045600 A

(13) Date of publication of application: 14.02.95

(51) Int. Cl.

H01L 21/308

H01L 21/304

(21) Application number: 06001908

(22) Date of filing: 13.01.94

(30) Priority: 20.01.93 JP 05 7631
24.05.93 JP 05121113

(71) Applicant: HITACHI LTD

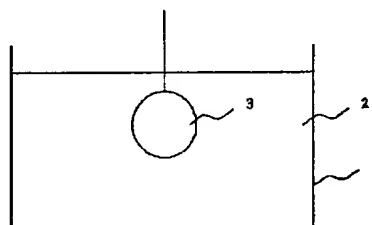
(72) Inventor: SAITO AKIO
OTA KATSUHIRO
ITO HARUO
OKA HITOSHI(54) SOLUTION WHICH PREVENTS DEPOSIT OF
SUBMERGED, FOREIGN SUBSTANCE,
ETCHING USING THAT AND DEVICEthe mixed aqueous solution of a hydrofluoric acid + an
ammonium fluoride and the yield of electronics
components of a semiconductor device can be improved.

(57) Abstract

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PURPOSE: To prevent substances from being deposited on an Si wafer by a method wherein the foreign substances and substances, which control a ζ potential in the wafer, in particular, an anionic surfactant is added in a hydrofluoric acid etching solution in a critical micelle concentration or lower.

CONSTITUTION: Foreign substances and substances, which control a ζ potential in an Si wafer 3, are added in a hydrofluoric acid etching solution, such as a hydrofluoric acid aqueous solution, the mixed aqueous solution of a hydrofluoric acid + an ammonium fluoride or the like, in particular, an anionic surfactant is added in a critical micelle concentration or lower to prepare a submerged foreign substance adhesion preventive solution 2 in an etching tank 1. In the case where the wafer 3 is etched, the wafer 3 is dipped in this solution 2 for a prescribed time and after that, the wafer 3 is cleaned with pure water. Thereby, the foreign substances can be prevented from adhering on the wafer in the hydrofluoric acid aqueous solution or



LG29

6

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-45600

(43)公開日 平成7年(1995)2月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/308		G 9272-4M		
21/304	3 4 1 L			
	T			

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 15 頁)

<p>(21)出願番号 特願平6-1908</p> <p>(22)出願日 平成6年(1994)1月13日</p> <p>(31)優先権主張番号 特願平5-7631</p> <p>(32)優先日 平5(1993)1月20日</p> <p>(33)優先権主張国 日本 (J P)</p> <p>(31)優先権主張番号 特願平5-12113</p> <p>(32)優先日 平5(1993)5月24日</p> <p>(33)優先権主張国 日本 (J P)</p>	<p>(71)出願人 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地</p> <p>(72)発明者 斉藤 昭男 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内</p> <p>(72)発明者 太田 勝啓 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内</p> <p>(72)発明者 伊藤 晴夫 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内</p> <p>(74)代理人 弁理士 小川 勝男</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

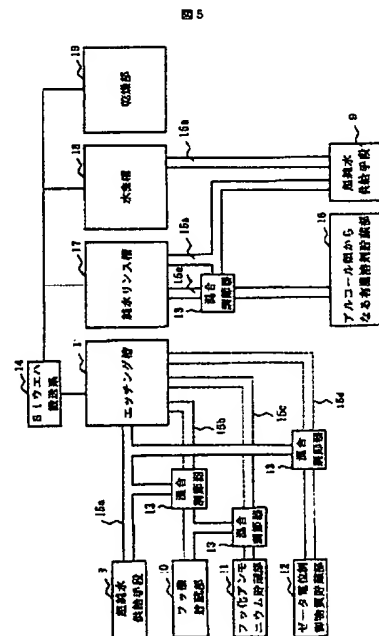
(54)【発明の名称】 液中異物付着防止溶液とそれを用いたエッチング方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 半導体ウエハ等の基板の表面に形成される集積回路の高密度化に伴い、より微小な異物が歩留まり向上の障害となっている。特にフッ酸系水溶液中での付着が問題となっており、本発明ではフッ酸水溶液あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中での異物付着を防止する技術の提供を目的とする。

【構成】 フッ化水素酸水溶液あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液等のフッ化水素酸系エッチング溶液中に、異物や基板のゼータ電位を低くできる物質、特にアニオン性界面活性剤を臨界ミセル濃度以下で添加することにより、混合水溶液中での異物付着を防止あるいは低減できる。

【効果】 半導体装置等のエレクトロニクス部品の歩留まりを高めることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】フッ化水素酸系エッチング溶液中に、溶液中に存在する微粒子のゼータ電位（液中における表面電位）を制御する物質を添加含有せしめたことを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 2】請求項 1 において、上記フッ化水素酸系エッチング溶液は、フッ化水素酸水溶液であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 3】請求項 1 において、上記フッ化水素酸系エッチング溶液は、フッ化水素酸及びフッ化アンモニウムの混合水溶液であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 4】請求項 1 において、上記フッ化水素酸系エッチング溶液は、フッ化水素酸及びアンモニアの混合水溶液であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 5】請求項 3 において、フッ化水素酸濃度が 2.5 vol. %（1.25 モル／リットル）以下、フッ化アンモニウム濃度が 18 vol. %（4.9 モル／リットル）以下であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 6】請求項 3 において、フッ化水素酸濃度が 2.5 vol. %（1.25 モル／リットル）以下で、フッ化アンモニウム／フッ化水素酸の混合比が vol. % 比で 8（モル比で 4.3）以下であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 7】請求項 6 において、フッ化アンモニウム／フッ化水素酸の混合比が vol. % 比で 4 以上 8 以下（モル比で 2.2 以上 4.3 以下）であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 8】請求項 4 において、フッ化水素酸濃度が 2.5 vol. %（1.25 モル／リットル）以下、アンモニア／フッ化水素酸の混合比が vol. % 比で 0.8 以上 1.7 以下（モル比で 0.4 以上 1 以下）であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 9】請求項 1 において、上記微粒子のゼータ電位を制御できる物質を、臨界ミセル濃度以下の濃度で添加含有せしめたことを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 10】請求項 1 において、上記微粒子のゼータ電位を制御できる物質が、アニオン性界面活性剤として成る液中異物付着防止溶液。

【請求項 11】請求項 10 において、上記アニオン性界面活性剤が、その炭化水素部の水素のすべてあるいは一部をフッ素に置換した物質であることを特徴とする液中異物付着防止溶液。

【請求項 12】請求項 1、9 ないし 11 のいずれかに記載の液中異物付着防止溶液において、上記微粒子のゼータ電位を制御できる物質を、溶液中に 10^{-7} ～ 10^{-3} モル／リットルの範囲の添加量で添加して成る液中異物付着防止溶液。

【請求項 13】被処理基板をエッチングするに際し、前

2

記被処理基板を請求項 1 から 12 のいずれかに記載の液中異物付着防止溶液中に浸漬する処理工程を有して成る被処理基板のエッチング方法。

【請求項 14】請求項 13 において、上記液中異物付着防止溶液中に浸漬する処理工程の後に、アルコール類より成る有機溶剤を添加した純水でリンスする工程を付加して成る被処理基板のエッチング方法。

【請求項 15】請求項 14 において、上記アルコール類をアミノ基を有するアルコール類として成る被処理基板のエッチング方法。

【請求項 16】請求項 13 において、上記被処理基板が半導体ウエハからなり、これを上記液中異物付着防止溶液中に所定時間浸漬した後、水洗し、乾燥する工程とを付加して成る被処理基板のエッチング方法。

【請求項 17】請求項 13 において、上記被処理基板が半導体ウエハからなり、これを上記液中異物付着防止溶液中に所定時間浸漬した後、アルコール類から成る有機溶剤を添加した純水でのリンス工程と、前記リンス工程に引き続いて、水洗し、乾燥する工程とを付加して成る被処理基板のエッチング方法。

【請求項 18】エッチング槽と、該エッチング槽に被処理基板を搬送する搬送系と、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の液中異物付着防止溶液を前記エッチング槽に供給する供給手段を具備して成るエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程における半導体ウエハ、液晶表示装置の製造工程における液晶表示基板等の被処理基板の表面を、汚染させることなく酸化膜をエッチングする異物付着防止溶液と、それを用いたエッチング方法及び装置に関する。

【0002】なお、RCA 洗浄とフッ化水素酸エッチングの組合せからなる工程では、本発明を洗浄と呼ぶこともあるが、本発明はどちらにも適用できるため、ここでは両者を含めてエッチングと呼ぶことにする。

【0003】

【従来の技術】半導体ウエハ等の基板の表面に形成される集積回路は、近年ますます集積度が増加しており、パターンの線幅が微細化してきている。最小加工寸法は 16 MDRAM で $0.5 \mu\text{m}$ 、64 MDRAM で $0.3 \mu\text{m}$ であり、その製造工程において微小な異物が製品の品質や歩留まりを低下させている。

【0004】近年のクリーンルーム等の進歩により半導体集積回路を製造する環境は非常に清浄なものとなってきているが、プロセスで発塵する異物（微粒子）の数はまだまだ多く、異物を原因とする製品不良は全不良の半数以上を占めている。特に、フッ化水素酸（以下フッ酸という）を用いたウエットプロセスで異物付着が多く見られる。フッ酸を用いるプロセスの一例としては、RCA 洗浄（アンモニア水と過酸化水素水の混合物を 80°C

3

程度に加熱し、これにウエハを浸漬する方法)後、Siウエハ表面の自然酸化膜を除去する目的で行なわれるフッ酸水溶液への浸漬がある。この場合は、0.5vol.%程度の薄いフッ酸溶液が用いられる場合が多い。

【0005】また、半導体素子の製造工程中には熱酸化膜あるいはCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により形成された酸化膜をフッ酸により除去する工程がある。この工程においては、自然酸化膜に比べて厚い酸化膜をエッチングするため濃度の高いフッ酸水溶液(2.5vol.%程度)を用いることが多い。さらに、最近の半導体集積回路の製造プロセスの複雑化を反映し、工程によってはリソグラフィ工程に用いるレジストを除去せずに上記フッ酸を用いた処理を行う必要が生じてきている。この場合フッ酸によりレジストの変色や膜剥がれが起きてしまうためフッ化アンモニウムを併用し、フッ酸+フッ化アンモニウムの混合水溶液によりエッチングを行っている。

【0006】フッ酸+フッ化アンモニウムの混合水溶液については、例えば日経マイクロデバイス1990年2月号p.124~129で述べられているように高機能化の試みがいろいろとなされている。例えば、低温下でのフッ化アンモニウムの析出を防止するためにフッ化アンモニウムの混合量を低下させるというものや、非イオン界面活性剤を添加することにより溶液の表面エネルギーを低下させ均一なエッチング特性が得られるというもの等である。とくに、界面活性剤を添加することについては本発明と類似の印象を与えるが、後に述べるように本発明とは根本的に異なっており、またその効果についてもウエハへの異物付着を本質的に防止するというものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】フッ酸水溶液中あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中で見られる異物には、ウエハ表面に付着していた異物が脱離する等種々の要因でフッ酸水溶液中にもたらされたものや、酸化膜をエッチングする際にあらたに発生したものがある。特に後者には、酸化膜をエッチングする際化学反応等により発生してしまうSiを主成分とするものや、ドライエッチング等酸化膜エッチング工程以前に生じた反応生成物が基板に付着していてエッチングにより脱離したもの等を含む。これら後者の要因で発生した異物は薬液およびウエハ表面等を洗浄にしても、酸化膜等より本質的に発生するものであり、防止することがきわめて困難な異物である。

【0008】従って、半導体集積回路等の半導体装置を高い歩留りで製造するためには、フッ酸水溶液中あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中での異物付着を防止あるいは低減することが不可欠である。

【0009】本発明の目的は上記従来の問題点を解消することにあり、その第1の目的はフッ酸水溶液中にあるい

4

はフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中での異物付着を防止あるいは低減できる液中異物付着防止溶液を、第2の目的はそれを用いたエッチング方法を、そして第3の目的はエッチング装置を、それぞれ提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明はフッ酸水溶液あるいはフッ酸+フッ化アンモニウムの混合水溶液等のフッ酸系エッチング液の中に、異物や基板のゼータ電位を制御する物質を添加することにより、基板への異物付着を防止するものである。特にアニオン性界面活性剤を臨界ミセル濃度以下で添加することにより、水溶液中での異物付着を低減することができる。ただし、フッ酸+フッ化アンモニウムの混合水溶液中に適用する場合には、後述するようにそれらの混合量を限定する必要がある。

【0011】洗浄液に界面活性剤を添加すること自体は、一般の洗浄液として良く知られたことであるが、本発明者等は種々の実験により検討した結果、上記のように臨界ミセル濃度以下とすることが必須要件であるという予期せざる特異効果を見出したものである。従来のように臨界ミセル濃度以上の高濃度では、溶液中のイオン濃度が高まり、異物の付着を著しく増進させ、逆効果となって好ましくない。その他、液中異物付着防止溶液についての詳細は、後述する作用及び実施例の項でさらに明らかとなるであろう。

【0012】フッ酸+フッ化アンモニウムの場合、任意の濃度の混合水溶液にアニオン性界面活性剤を添加しても、必ずしも異物付着防止効果の見られないことを見出した。これは、異物や基板のゼータ電位を制御しても、液中のイオン濃度が大きい場合、異物付着を防止できないためである。そこで、フッ酸およびフッ化アンモニウムの濃度や混合比を種々検討することにより、アニオン性界面活性剤添加で異物付着の防止できる濃度、混合比の範囲を明確にした。

【0013】また、この液中異物付着防止溶液を用いたエッチング方法の発明は、半導体ウエハ等の被処理基板をエッチングするに際し、この被処理基板をこの液中異物付着防止溶液中に所定時間浸漬し、その後、純水で洗浄するか、あるいは純水で洗浄する前に例えばアミノ基を有するアルコール類から成る有機溶剤を微量添加した純水でリンスする工程を付加することにより、達成される。

【0014】さらにまた、本発明のエッチング装置は、エッチング槽と前記エッチング槽に被処理基板を搬送し引き上げる機能を有する被処理基板の搬送系とを有して成るエッチング装置において、上記液中異物付着防止溶液を供給する手段を前記エッチング槽に具備して成るエッチング装置により、達成される。上記被処理基板としては、例えばSiウエハの如き半導体ウエハを始め、液晶表示装置基板、その他この種の微細加工を必要とする

電子部品を対象にすることができる。

【0015】

【作用】フッ酸水溶液中あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中で異物付着が起きやすいのは、異物および基板のゼータ電位の絶対値が小さくなっているためである。これは本発明者らによる特開平3-74845号公報で述べた異物付着メカニズムにより説明することができる。ここでゼータ電位について簡単に述べる。空气中で帯電していなくても、ほとんどの異物あるいは基板は、水溶液中で負に帯電するという性質がある。

(ただしアルミナ等のように、正に帯電しているものも存在する。)この場合の異物あるいは基板の表面電位をゼータ電位と言う。帯電のメカニズム等詳細については、例えば北原文雄著「分散、乳化系の化学」(工学図書S54年)を参照されたい。

【0016】異物の付着現象は、ゼータ電位に基づく静電的反発力の大小で説明することができるが、液中のイオン濃度が高くなる系ではイオン濃度の影響も無視できなくなる。フッ酸水溶液中あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中では、Si基板、異物ともゼータ電位の絶対値は小さくなっており(ゼロに近づいており)、このため基板、異物間の静電的反発力が低下するため、異物が付着しやすくなると考えられる。もちろん異物の種類によりゼータ電位の値は異なっているが、ほとんどの場合ゼータ電位の絶対値は小さくなっている。

【0017】本発明はフッ酸水溶液あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中に、アニオン性界面活性剤を添加することにより、異物や基板のゼータ電位を低くするというものである。(前述のように、ほとんどの異物あるいは基板は、水溶液中で負に帯電する性質を有

【表1】

HF濃度	NH ₄ F/HF [容量比(vol. %比)]	変色、膜はがれの生 ずるまでの浸漬時間	判定
2.5 vol. % (1.25モル/L)	0	5分以内	×
	1.6	5分以内	×
	3.2	10~30分	△
	4.0	30分以上	○
2.0 vol. % (1.0モル/L)	0	5分以内	×
	1.6	5分以内	×
	3.2	10~30分	△
	4.0	30分以上	○
1.25 vol. % (0.625モル/L)	0	5分以内	×
	1.6	5~10分	×
	3.2	10~30分	△
	4.0	30分以上	○

【0020】0.1ミクロンから1ミクロン幅のレジストパターンを有する基板を、所定の濃度のフッ酸(H

*するので、ここでゼータ電位を低くすることは、絶対値を大きくするということを意味する。)そのために、異物、基板間の静電的反発力が増大し、異物の付着が防止あるいは低減されるものと考えられる。

【0018】ただし、フッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液の場合、液中のイオン濃度が高くなっていると、異物や基板のゼータ電位を低くしても、なお異物付着を防止することはできない。そこで、異物付着防止効果が見られるようなフッ酸およびフッ化アンモニウムの混合量を求めたところ、後述する実施例に示すように、フッ酸濃度が2.5 vol. % (1.25モル/リットル)以下、フッ化アンモニウム濃度が1.8 vol. % (4.9モル/リットル)以下となった。より良好な効果を示す混合量としては、フッ酸/フッ化アンモニウムのvol. %混合比で8 (モル混合比で4.3)以下である。(ここで用いたvol. %の意味について説明しておく。通常、フッ酸は50%水溶液、フッ化アンモニウムは40%水溶液で市販されており、これらに水を加えてある濃度の混合溶液とするのであるが、市販のフッ酸、フッ化アンモニウムの混合容量からフッ酸およびフッ化アンモニウムの濃度を計算した場合これをvol. %と表記する。)また、フッ化アンモニウムの混合量については、本来の目的であるレジストを保護するのに十分なものでなければならない。もちろんレジストの種類により条件は異なってくるが、現在広く用いられているOFPR-800 (東京応化工業株式会社製レジストの商品名)により検討した結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

F)+フッ化アンモニウム(NH₄F)混合水溶液中に浸漬し引き上げた後、超純水中で超音波を印加した。レ

ジストパターンの変色、膜剥がれについて光学顕微鏡にて観察した。浸漬時間30分以上で変色、膜剥がれの見られなかったものを合格とした。フッ酸に対するフッ化アンモニウム量がレジスト膜の変色、膜剥がれに影響し、フッ化アンモニウム/フッ酸のvol.%比で4（モル比で2.2）以上のものが合格であった。

【0021】従って、本発明が有効なフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液は、フッ酸濃度が2.5vol.%（1.25モル/リットル）以下、フッ化アンモニウム *

【表2】

No. 1	$C_{12}H_{25}OSO_3NH_4$
No. 2	$C_8H_{17}OSO_3NH_3CH_2CH_2OH$
No. 3	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3OSO_3NH(CH_2CH_2OH)_3$
No. 4	$(C_{12}H_{25} \sim C_{14}H_{29}) \cdot (OCH_2CH_2)_3OSO_3Na$
No. 5	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(OCH_2CH_2)_6OSO_3Na$
No. 6	$C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3NH(CH_2CH_2OH)_3$
No. 7	$C_8F_{17}SO_3NH_4$
No. 8	$(C_6F_{13} \sim C_{12}F_{25})^{**}COONH_4$
No. 9	$(C_6F_{13} \sim C_{12}F_{25})^{**}(OCH_2CH_2)_n^{***}OCOONH_4$
No. 10	$C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3H$

* $C_{12}H_{25}-$, $C_{13}H_{27}-$, $C_{14}H_{29}-$ の混合物

** $C_6F_{13}-$, $C_7F_{15}-$, $C_8F_{17}-$, $C_9F_{19}-$, $C_{10}F_{21}-$,

$C_{11}F_{23}-$, $C_{12}F_{25}-$ の混合物

*** $n = 3 \sim 8$ の混合物

【0024】アニオン性界面活性剤は、疎水部（主として炭化水素から成る）、親水部（硫酸基、スルホン酸基、カルボキシル基等から成る）、対カチオン（アンモニウムイオン、アミノエタノールイオン等）の3つの要素からなり、それぞれ異なった組み合わせのものを検討に用いた。

*濃度が18vol.%（4.9モル/リットル）以下である。また、レジストの保護を考えた場合、フッ化アンモニウム/フッ酸のvol.%混合比が4（モル混合比で2.2）以上のものであることが必要である。ただし、用いるレジストによりこの値は異なったものとなる。

【0022】アニオン性界面活性剤については表2に挙げたものについて検討した。

【0023】

【表2】

【0025】アニオン性界面活性剤を超純水中、フッ酸0.5vol.%中、およびフッ酸0.1vol.%+フッ化アンモニウム0.4vol.%の混合水溶液中に添加した際のSi粒子のゼータ電位変化を表3に示す。

【0026】

【表3】

〔表3〕

(単位: mV)

界面 活性剤	超 純 水 中						HF中		HF-NH ₄ F中	
	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
	モル/L	モル/L	モル/L	モル/L	モル/L	モル/L	モル/L	モル/L	モル/L	モル/L
No. 1	-48	-52	-53	-55	-70	-75	-20	-17	-19	-26
No. 2	-47	-47	-51	-57	-57	-80	-21	-17	-20	-25
No. 3	-47	-49	-51	-52	-53	-53	-19	-16	-20	-28
No. 4	-49	-52	-54	-57	-55	-56	-20	-17	-21	-28
No. 5	-45	-46	-46	-52	-51	-48	-18	-15	-19	-26
No. 6	-46	-48	-55	-63	-80	-78	-21	-18	-25	-45
No. 7	47	-50	-58	-64	-83	-86	-22	-18	-26	-55
No. 8	-46	-51	-59	-80	-90	-91	-24	-41	-90	-100
No. 9	-47	-52	-62	-70	-92	-95	-24	-42	-75	-85
No. 10	-47	-47	-54	-54	-55	-55	-20	-15	-19	-27
添加せず	-45						-8	-4		

【0027】表3における界面活性剤の種類はそのNo. が表2で示したものに对应する。(以下の表においても同様である。)アニオン性界面活性剤を添加することにより、Si粒子のゼータ電位が低くなる(絶対値が大きくなる)ことが示されている。すなわち前述の特開平3-74845号公報で述べた異物付着メカニズムによれば、このようなアニオン性界面活性剤を添加したフッ酸あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合液中では、異物付着が防止あるいは低減されと考えられる。

【0028】またアニオン性界面活性剤の添加量を多くするに従い、ゼータ電位の絶対値は大きくなっていくが、ある濃度以上の添加で飽和している。これは、アニオン性界面活性剤をその臨界ミセル濃度(界面活性剤分子が会合してしまう濃度)以上加えると、Si粒子に付着する界面活性剤の量が飽和してしまうために起こるものと考えられる。

【0029】以上述べたように、本発明は界面活性剤を

臨界ミセル濃度以下とすることが重要な要件であり、従来知られているような界面活性剤の添加法とは本質的に異なっている。ただし、界面活性剤によっては臨界ミセル濃度が異常に低いものもあり、上記理由より考えて、もちろん臨界ミセル濃度以上の添加が有効となる場合もありえないわけではない。

【0030】ここでは、Si粒子のゼータ電位測定値を示したが、ゼータ電位は粒子径によらず一定であることが知られており、従ってSiウエハのゼータ電位もアニオン性界面活性剤を添加することで、低くなっていると考えられる。また、Si粒子以外の粒子についても、表4に示すようにアニオン性界面活性剤を添加することで、ゼータ電位の値を低くすることができる。(超純水中での測定値。界面活性剤は10⁻⁴モル/L添加。)

【0031】

〔表4〕

〔表 4〕

(単位 : mV)

微粒子 界面 活性剤	SiO ₂	SiN _x	Al	Cr	Fe	Cu	W
No. 1	-50	-51	+30	-15	-34	-26	-60
No. 2	-48	-52	+32	-16	-33	-26	-61
No. 3	-48	-50	+30	-16	-33	-27	-59
No. 4	-50	-53	+27	-18	-31	-25	-63
No. 5	-50	-50	+31	-15	-32	-24	-62
No. 6	-52	-54	+26	-16	-35	-27	-65
No. 7	-48	-50	+30	-15	-31	-24	-61
No. 8	-50	-53	+26	-14	-34	-25	-63
No. 9	-51	-52	+27	-16	-33	-25	-64
No. 10	-48	-49	+28	-15	-32	-28	-60
添加せず	-38	-41	+45	-5	-22	-15	-52

【0032】本発明の実施例では、表2に示したアニオン性界面活性剤を用いて検討しているが、表2に示したものは親水部、疎水部、対カチオンとしてそれぞれ異なった要素から成っている。従って、それらの組合せが異なったものでも、もちろん本発明の効果は期待でき、また全く新しい構造のアニオン性界面活性剤でも、フッ酸水溶液中あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中で異物、基板のゼータ電位を制御できるものであれば、本発明は有効である。

【0033】

【実施例】以下本発明の実施例を図面を用いて詳細に説

明する。フッ酸水溶液に適用したものを前半で、フッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液に適用したものを後半で述べる。

【0034】(実施例1) 図1に示すごとく、エッチング槽1に容積比でHF:H₂O=1:9.9溶液2(0.5 vol. %、ただしフッ酸は市販の50%濃度のものを用いた)を調製した。次にアニオン性界面活性剤を所定量添加した。用いたアニオン性界面活性剤の添加量を表5に示す。

【0035】

【表5】

*: 個/ウエハ

界面活性剤	添加量 ($\mu\text{M/L}$)	異物付着数*(実施例1)			異物付着数*(実施例2)		
		浸漬時間 5分	浸漬時間 15分	浸漬時間 25分	浸漬時間 5分	浸漬時間 15分	浸漬時間 25分
No. 1	10^{-4}	370	520	740	350	400	610
No. 2	10^{-4}	410	540	700	390	490	680
No. 3	10^{-7}	900	1200	1550	—	—	—
	10^{-6}	410	560	810	300	450	520
	10^{-4}	490	550	770	270	410	530
	10^{-3}	440	550	700	320	390	490
No. 4	10^{-4}	350	560	780	360	500	700
No. 5	10^{-4}	400	550	710	310	460	600
No. 6	10^{-4}	380	470	750	310	450	680
No. 7	10^{-4}	240	340	420	240	300	380
No. 8	3×10^{-5}	650	790	810	640	710	730
	10^{-4}	200	160	250	180	160	200
	3×10^{-4}	100	90	120	90	90	110
No. 9	10^{-4}	380	400	490	350	380	400
	3×10^{-4}	230	250	220	200	190	210
No. 10	10^{-4}	500	590	750	480	550	630
	5×10^{-4}	200	230	210	190	200	200
添加せず	—	1320	1530	1710	—	—	—

【0036】付着防止効果を検証するためモデル異物を用いた。モデル異物としては実際の製造工程でよく見られるSi粒子を用いた。粒径0.5～1.5 μm のSi粒子を 6×10^8 個/ m^3 の濃度でエッチング槽1中に分散させた。複数の5インチSiウエハ3を、それぞれ5、15、25分間浸漬した後、液中より引き上げ水洗しスピナにより乾燥させ、異物検査装置(0.3 μm 以上の異物を検出)を用いて付着異物数を測定した。得られた結果の一例を図2に示す。

【0037】図2から明らかなように、アニオン性界面活性剤を添加していない比較例では、浸漬時間とともに異物付着数は直線的に増加している。しかしながら、本発明によれば、アニオン性界面活性剤を添加することにより、付着異物数が著しく減少した。他のアニオン性界面活性剤についても同様の結果が得られ、結果を表5にまとめた。

【0038】いずれの界面活性剤を用いても、異物付着数は1/3～1/10程度となり本発明の効果が実証された。アニオン性界面活性剤の添加量については、10 μM モル/リットルから10 μM モル/リットル程度の添加量において有効であると考えられる。No. 3、No. 8、No. 9及びNo. 10の界面活性剤については表中に示したが、これら以外の界面活性剤についても、表3に示したゼータ電位の変化から類推して同様の添加量において有効であると考えられる。

【0039】(実施例2) 実施例1と同様にして、アニオン性界面活性剤を添加したフッ酸水溶液中に浸漬したウエハを、2-アミノエタノールを10 μM モル/リットル添加した超純水中で1分間リンスした後、水洗し、スピナにより乾燥させ、異物検査装置を用いて付着異物数を測定した。2-アミノエタノール水溶液中でのリンスを加えたのは以下の理由による。アニオン性界面活性剤を添加したフッ酸中に浸漬したSiウエハはぬれ性が高いため溶液をはじかず、汚染液がウエハに付着してくる。このため、2-アミノエタノールを添加していない超純水で水洗をおこなうと、この汚染液よりの異物がウエハに付着する可能性がある。しかし、本願発明者らによる特願平3-200252号で述べたように、2-アミノエタノールを微量添加することで異物付着が防止されるため、付着してきた汚染液よりの異物付着を防止できるものと考えられる。

【0040】得られた結果を表5(右側の欄)に示す。2-アミノエタノールを添加した超純水中でのリンスを行わない場合に比べ、異物付着数は若干の低下を示した。

【0041】(実施例3) RCA洗浄をほどこしたSiウエハを用いて、実施例1と同様の検討を行なった。得られた結果を表6に示す。

【0042】

【表6】

〔表6〕

* : 個/ウエハ

界面活性剤	添加量 (モル/L)	異物付着数 * (実施例3)		
		浸漬時間 5分	浸漬時間 15分	浸漬時間 25分
No. 1	10^{-5}	430	550	710
	10^{-4}	420	520	710
No. 2	10^{-4}	390	530	690
No. 3	10^{-5}	420	560	720
	10^{-4}	400	550	700
No. 4	10^{-4}	410	540	690
No. 5	10^{-4}	420	560	720
No. 6	10^{-4}	420	520	740
No. 7	10^{-4}	250	330	420
No. 8	3×10^{-5}	680	800	850
	10^{-4}	210	150	240
	3×10^{-4}	110	100	90
No. 9	10^{-4}	400	420	480
	3×10^{-4}	240	250	230
No. 10	10^{-4}	510	580	640
	5×10^{-4}	190	200	200
添加せず	—	1250	1490	1660

20

*

〔表7〕

* : 個/ウエハ

界面活性剤	添加量 (モル/L)	異物付着数 * (実施例4)			異物付着数 * (実施例5)		
		浸漬時間 5分	浸漬時間 15分	浸漬時間 25分	浸漬時間 5分	浸漬時間 15分	浸漬時間 25分
No. 1	10^{-5}	980	1380	1610	—	—	—
	10^{-4}	950	1210	1540	820	1020	1330
No. 2	10^{-4}	1010	1300	1550	990	1280	1540
No. 3	10^{-5}	910	1200	1540	—	—	—
	10^{-4}	900	1190	1520	810	990	1380
No. 4	10^{-4}	890	1150	1400	790	980	1250
No. 5	10^{-4}	920	1190	1510	850	1000	1280
No. 6	10^{-4}	940	1250	1580	800	990	1300
No. 7	10^{-4}	1050	1310	1620	—	—	—
No. 8	3×10^{-5}	950	1230	1550	—	—	—
	10^{-4}	210	180	190	210	170	180
	3×10^{-4}	110	95	90	100	100	85
No. 9	10^{-4}	520	600	610	500	580	610
	3×10^{-4}	280	260	250	270	260	240
No. 10	10^{-4}	900	1210	1430	850	1000	1320
	5×10^{-4}	320	280	310	280	270	300
添加せず	—	1980	2550	3200	—	—	—

【0046】(実施例5) 実施例2と同様に、2-アミノエタノールを微量添加した超純水でのリンス処理を加えた結果を表7(右側の欄)に示す。異物付着数は、実施例4に比べ若干の低下を示した。

【0047】（実施例6）図3に示すようなオーバーフロータイプのエッチング槽1に、容積比でHF:H₂O=1:19溶液2を調製し、熱酸化膜を形成したウエハ4と異物付着を測定するSiウエハ3を交互にセットしたウエハカセット5を1分間浸漬した。

【0048】ここでは、オーバーフロー後の洗浄液を清浄化するために付随させたポンプ7、フィルタ8からなる液循環系6は作動させない。ウエハを引き上げ、水洗*

〔表8〕

*した後スピナにより乾燥し、異物検査装置で付着異物数を測定した。本実施例では酸化膜より発生するSiを主成分とする異物に対する効果を検証するため、モデル異物は用いていない。また、検討した界面活性剤及びその添加量を表8に示す。

【0049】

〔表8〕

*：個/ウエハ

界面活性剤	添加量 ($\mu\text{L/L}$)	異物数* (実施例6)			異物数* (実施例7)		
		ウエハ 1	ウエハ 2	ウエハ 3	ウエハ 1	ウエハ 2	ウエハ 3
No. 3	10^{-4}	76	107	133	62	77	52
No. 8	10^{-4}	—	—	—	55	64	62
	3×10^{-4}	84	70	65	45	30	28
No. 9	3×10^{-4}	105	82	132	58	70	62
No. 10	10^{-4}	72	125	130	51	72	63
	5×10^{-4}	58	96	102	29	48	76
添加せず*	—	671	774	497	92	157	69

【0050】表8に示されるように界面活性剤を添加することで、異物付着数は大きく低減した。実施例で効果を確認した異物は、酸化膜より本質的に生ずるものであり、エッチング槽1に持ち込むウエハや用いる薬液等の清浄化を行うという従来の技術では全く対応できないもので、本発明によってのみ防止し得るものである。

【0051】（実施例7）実施例6と同様の実験を液循環系6を作動させて行った。得られた結果を表8に示す。液循環系を用いることで付着異物数は全体に減少す

るが、本発明の効果は十分に認められた。

【0052】（実施例8）本発明をフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液に適用する場合、本発明が有効なそれぞれの濃度、混合比の範囲を明確にする必要がある。図1に示すごとくエッチング槽1に表9に示す組成のフッ酸、フッ化アンモニウム混合水溶液を作成した。

【0053】

〔表9〕

〔表 9〕

単位：個／ウエハ

HF 濃度	NH ₄ F/HF [容量比 (vol. %比)]	No. 3 2×10 ³ ㎎/L 添加	No. 8 1.5×10 ³ ㎎/L 添加	No. 10 5×10 ³ ㎎/L 添加
2.5vol. % (1.25㎎/L)	1. 6	1 1 1 8	1 2 5 3	1 3 6 0
	3. 2	1 8 2 3	2 0 2 1	1 7 2 5
	4. 8	4 5 2 3	4 7 1 0	4 2 5 0
2.0vol. % (1.0㎎/L)	3. 2	1 0 2 5	1 1 8 1	1 0 4 5
	4. 8	1 1 2 8	1 2 9 0	1 2 1 0
	6. 4	1 0 9 1	1 2 6 5	1 1 5 6
	8. 0	1 4 6 7	1 7 2 6	1 3 1 6
	9. 0	3 6 4 0	3 8 1 0	1 9 5 0
1.25vol. % (0.625㎎/L)	3. 2	6 3 8	1 0 5 1	7 2 5
	4. 8	7 1 2	1 1 2 6	6 9 6
	6. 4	6 9 4	1 1 0 1	6 5 2
	8. 0	9 8 3	1 4 6 1	8 1 5
	11. 2	1 2 1 0	1 5 6 2	9 2 0
	14. 4	2 8 5 0	2 8 0 2	1 5 8 0

【0054】次にアニオン性界面活性剤を所定量添加した。用いたアニオン性界面活性剤の添加量を表9に示す。付着防止効果を検証するため、実施例1と同様にモデル異物を用いた。モデル異物としては実際の製造工程でよく見られるSi粒子を用いた。粒径0.5～1.5μmのSi粒子を6×10⁸個/m³の濃度で水槽中に分散させた。5インチSiウエハ3を15分間浸漬した後、液中より引き上げ水洗しスピナにより乾燥させ、異物検査装置を用いて付着異物数を測定した。得られた結果を表9に示す。界面活性剤を添加しない場合の異物付着数（比較例）はHF濃度に依存し、2.5vol.%では5000個/ウエハ程度、2vol.%では4000個/ウエハ程度、1.25vol.%では3000個/ウエハ程度である。HF濃度が2.5vol.%では、付着防止効果のあるフッ化アンモニウム/フッ酸のvol.%比の範囲は小さく、レジスト耐性の条件（表1）を考慮すると、本発明による付着防止溶液として用いることはできない。他の濃度でもフッ化アンモニウム量が大きくなると付着

防止効果が小さくなり、2vol.%ではvol.%比9、1.25vol.%では、vol.%比14.4程度で異物付着効果は見られなくなっている。その際のフッ化アンモニウムの濃度を求めてみると、いずれも18vol.%程度であり、これ以上フッ化アンモニウム濃度を高くすると本発明の効果は失われる。より良好な効果を示す混合量としては、表9に示されているようにフッ酸/フッ化アンモニウムのvol.%比で8（モル比で4.3）以下である。

【0055】（実施例9）市販の50%フッ酸および40%フッ化アンモニウムを用いて容積比でHF:NH₄F:H₂O=1:5:19（HF2vol.%、NH₄F8vol.%）および1:5:35（HF1.25vol.%、NH₄F5vol.%）のフッ酸+フッ化アンモニウムの混合水溶液を調製した。次にアニオン性界面活性剤を所定量添加した。用いたアニオン性界面活性剤の添加量を表10に示す。

【0056】

【表10】

【表10】

* : 個/ウエハ

混合液成分	界面活性剤	添加量 (モル/L)	異物付着数*(実施例9)			異物付着数*(実施例10)		
			浸漬時間 5分	浸漬時間 10分	浸漬時間 15分	浸漬時間 5分	浸漬時間 10分	浸漬時間 15分
HF 2vol. %	No. 1	10^{-4}	1211	1585	1680	1156	1421	1508
		10^{-6}	2530	2980	3221	2410	2821	3205
	No. 3	4×10^{-5}	2142	2124	1860	2005	1981	1721
		2×10^{-4}	1090	1487	1141	938	1210	1093
		10^{-3}	950	981	920	912	950	891
	NH ₄ F 3vol. %	1.5×10^{-4}	1210	1321	1318	1116	1251	1301
		4×10^{-4}	1012	1150	1006	982	965	1020
	No. 9	10^{-4}	1318	1346	1213	1215	1240	1056
	No. 10	5×10^{-4}	945	950	962	930	946	952
	添加せず	—	2890	3411	3954	—	—	—
HF 1.25vol. %	No. 1	10^{-4}	1118	1225	1302	1056	1128	1296
		4×10^{-5}	1045	1239	1050	986	1105	1031
	No. 3	2×10^{-4}	594	645	655	562	631	589
		1.5×10^{-4}	1053	1120	1136	926	981	1056
	NH ₄ F 5vol. %	4×10^{-4}	821	753	881	756	692	750
		10^{-4}	1051	1083	1020	989	921	913
	No. 10	5×10^{-4}	550	582	640	505	562	580
	添加せず	—	1867	2210	3121	—	—	—

【0057】付着防止効果を検証するため実施例8と同様にモデル異物を用いた。粒径0.5～1.5 μ mのSi粒子を 6×10^8 個/m³の濃度でエッチング槽1中に分散させた。複数の5インチSiウエハ3をそれぞれ5、10、15分間浸漬した後、液中より引き上げ、水洗し、スピナにより乾燥させ、異物検査装置を用いて付着異物数を測定した。得られた結果の一例を図4に示す。

【0058】アニオン性界面活性剤を添加していない比較例では、浸漬時間とともに異物付着数は直線的に増加している。アニオン性界面活性剤を添加することにより付着異物数が著しく減少した。他のアニオン性界面活性剤についても同様の結果が得られ、結果を表10にまとめた。いずれの界面活性剤を用いても異物付着数は1/2～1/5程度となり本発明の効果が実証された。アニオン性界面活性剤の添加量については、 10^{-6} モル/リットルから 10^{-3} モル/リットル程度の添加量において有効であると考えられる。No.3、No.8以外の界面活性剤についても、表3に示したゼータ電位の変化から類推して同様の添加量において有効であると考えられる。

【0059】（実施例10）実施例9と同様にしてアニオン性界面活性剤を添加したフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中に浸漬したウエハを、2-アミノエタノールを 10^{-5} モル/リットル添加した超純水中で1分間

理由による。

【0060】得られた結果を表10（右側の欄）に示す。2-アミノエタノールを添加した超純水中でのリンスを行わない場合に比べ、異物付着数は若干の低下を示した。

【0061】（実施例11）実施例6で示したものと同様のオーバーフロータイプのエッチング槽1に実施例9と同様の混合水溶液2を調製し、熱酸化膜を形成したウエハ4と異物付着を測定するSiウエハ3を交互にセットしたウエハカセット5を1分間浸漬した。ここでは、オーバーフロー後の洗浄液をフィルタで清浄化するために付随させた液循環系6は作動させない。ウエハを引き上げ、水洗した後スピナにより乾燥し、異物検査装置で付着異物数を測定した。本実施例では酸化膜より発生するSiを主成分とする異物に対する効果を検証するため、モデル異物はいない。また、検討した界面活性剤およびその添加量を表11に示す。

【0062】

【表11】

*: 個/ウエハ

混合液成分	界面活性剤	添加量 (ml/L)	異物付着数* (実施例11)			異物付着数* (実施例12)		
			ウエハ 1	ウエハ 2	ウエハ 3	ウエハ 1	ウエハ 2	ウエハ 3
HF 2vol. %	No. 3	4×10^{-5}	153	116	161	82	73	65
		2×10^{-4}	103	98	121	58	46	60
	No. 8	1.5×10^{-4}	121	136	131	76	78	85
		4×10^{-4}	96	101	116	56	50	51
NH ₄ F 8vol. %	No. 10	5×10^{-4}	102	89	110	56	58	44
	添加せず	—	583	724	811	108	121	112
HF 1.25vol. %	No. 3	4×10^{-5}	143	121	135	76	65	71
		2×10^{-4}	106	84	96	56	42	50
	No. 8	1.5×10^{-4}	131	126	105	63	65	70
		4×10^{-4}	102	96	98	48	51	47
NH ₄ F 5vol. %	No. 10	5×10^{-4}	96	95	88	50	45	48
	添加せず	—	616	783	701	92	106	101

【0063】表11に示されるように界面活性剤を添加することで異物付着数は大きく低減した。実施例で効果を確認した異物は酸化膜より本質的に生ずるものであり、エッチング槽に持ち込むウエハや用いる薬液等の清浄化を行うという従来の技術では全く対応できないもので、本発明によってのみ防止し得るものである。

【0064】(実施例12) 実施例11と同様の実験を液循環系6を作動させて行った。得られた結果を表11(右側の欄)に示す。液循環系を用いることで付着異物数は全体に減少するが、本発明の効果は十分に認められた。

【0065】(実施例13) フッ酸とアンモニア水の混合によっても、フッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液と類似の溶液を得ることができるため、この系についても本発明の効果について検討した。レジスト耐性については容積比で $\text{NH}_4\text{OH}/\text{HF} > 0.8$ であることが必要であることを見出した。異物付着防止効果について検討した結果を表15に示す。

【0066】

【表12】

[表12]

単位: 個/ウエハ

HF濃度	NH ₄ F/HF [容量比 (vol. %比)]	No. 3 $2 \times 10^{-4} \text{ ml/L}$ 添加	No. 8 $1.5 \times 10^{-4} \text{ ml/L}$ 添加
2.0vol. % (1.0 ml/L)	0.5	818	980
	1.1	796	976
	1.7	852	1012
1.25vol. % (0.625 ml/L)	0.5	656	965
	1.1	706	1021
	1.7	681	1086

【0067】容積比で $\text{NH}_4\text{OH}/\text{HF} = 1.7$ まで異物付着防止効果のあることを確認した。フッ酸とアンモニア水の混合系では、フッ酸の濃度にもよるが $\text{NH}_4\text{OH}/\text{HF} = 1.7$ 以下でアルカリ性となってしまう、酸化膜のエッチングレートが極端に小さくなるため、エッチング液として不適となる。従ってこの系では $\text{NH}_4\text{OH}/\text{HF}$ がvol. %比で0.8から1.7の範囲、すなわちモル比で約0.4から1の範囲で本発明が有効である。

【0068】(実施例14) 本発明を実施するためのエッチングシステムの一例を図5に示す。

【0069】超純水供給手段9で製造された超純水、フッ酸貯蔵部10にて調製されたフッ酸、フッ化アンモニウム貯蔵部11にて調製されたフッ化アンモニウムと、ゼータ電位制御物質貯蔵部12から供給されたゼータ電位制御物質とがエッチング槽1にて混合され、実施例1~13で示した本発明の液中異物付着防止溶液が準備される。ウエハ搬送系14からは、Siウエハ3がエッチング槽1に運ばれ、槽内の溶液に所定時間浸漬されて酸化膜のエッチングが行われる。また、13は混合調節

25

器、16はアルコール類からなる有機溶剤貯蔵部、17は純粋リンス槽、18は水洗槽、19は乾燥部である。なお、15aは純水の導入路、15bはフッ酸の導入路、15cはフッ化アンモニウムを導入路、15dはゼータ電位制御物質の導入路、15eはリンス液の導入路であり、それぞれを独立に直接エッチング槽1に供給、混合するようにしても良い。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、フッ酸水溶液あるいはフッ酸+フッ化アンモニウム混合水溶液中での異物付着を防止することができるため、半導体装置等のエレクトロニクス部品の歩留まりを高めることができ、低コストで上記製品を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例となる原理説明概略図。

【図2】本発明の一実施例の異物付着防止効果を比較例

【図1】

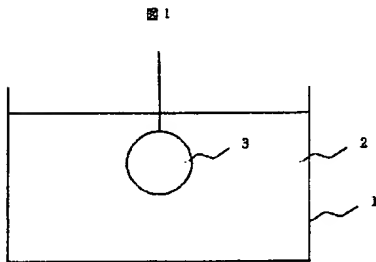


図1

26

と対比して示した特性図。

【図3】本発明の実施例を説明する図。

【図4】本発明の一実施例の異物付着防止効果を比較例と対比して示した特性図。

【図5】本発明のエッチング装置の一例を示したシステム図。

【符号の説明】

1…エッチング槽、2…エッチング液、3…Siウエハ、4…酸化膜形成したウエハ、5…ウエハカセット、6…液循環系、7…循環ポンプ、8…フィルタ、9…超純水供給手段、10…フッ酸貯蔵部、11…フッ化アンモニウム貯蔵部、12…ゼータ電位制御物質貯蔵部、13…混合調節器、14…ウエハ搬送系、15…各種液の導入路

16…アルコール類からなる有機溶剤貯蔵部、17…純粋リンス槽、18…水洗槽、19…乾燥部

【図2】

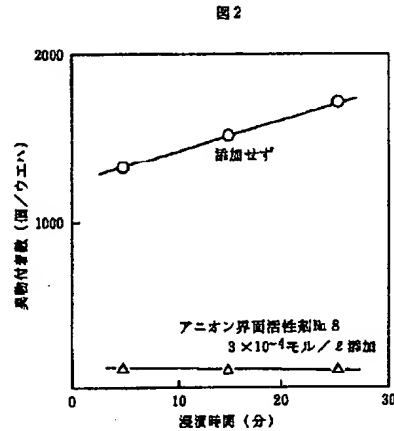


図2

【図3】

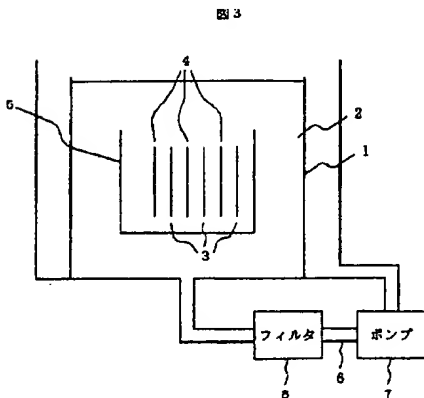


図3

【図4】

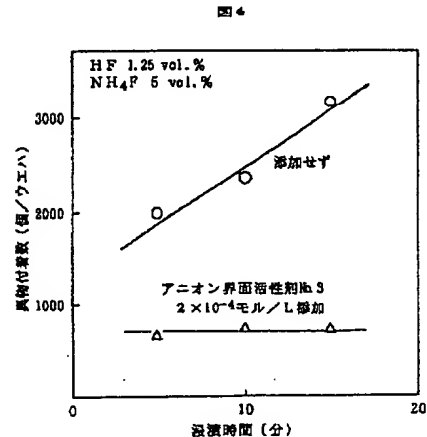
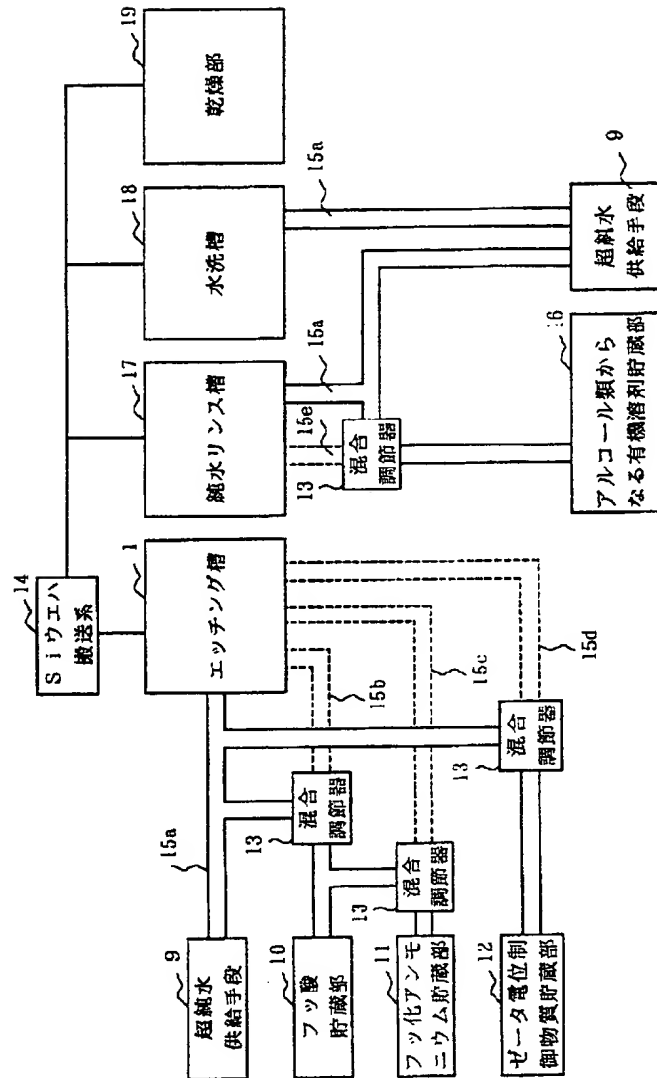


図4

【图 5】

图 5



フロントページの続き

(72) 發明者 岡 齊

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内